

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年2月1日 (01.02.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/013469 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 2/02 (2006.01) *B01J 29/70* (2006.01)
B01J 23/06 (2006.01) *B01J 29/85* (2006.01)
B01J 23/26 (2006.01) *C07C 2/86* (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) *C07C 4/08* (2006.01)
B01J 27/02 (2006.01) *C07C 13/28* (2006.01)
B01J 29/18 (2006.01) *C07C 15/14* (2006.01)
B01J 29/40 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/314693
(22) 国際出願日: 2006年7月25日 (25.07.2006)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2005-215382 2005年7月26日 (26.07.2005) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱瓦斯化学株式会社 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 神原 豊 (KANBARA, Yutaka) [JP/JP]; 〒9503112 新潟県新潟市太夫浜新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 渡辺 俊雄 (WATANABE, Toshio) [JP/JP]; 〒9503112 新潟県新潟市太夫浜新割182番地 三菱

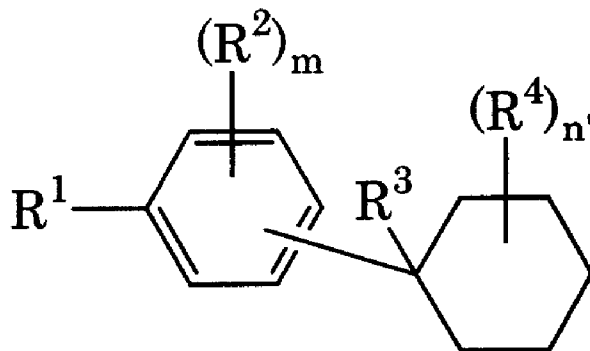
瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 諸橋 健治 (MOROHASHI, Kenji) [JP/JP]; 〒9503112 新潟県新潟市太夫浜新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 西内 潤也 (NISHIUCHI, Junya) [JP/JP]; 〒7128525 岡山県倉敷市水島海岸通三丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内 Okayama (JP).

- (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 プリヂェストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

[続葉有]

(54) Title: (ALKYLPHENYL)ALKYLCYCLOHEXANE AND METHOD FOR PRODUCING (ALKYLPHENYL)ALKYLCYCLOHEXANE OR ALKYLBIIPHENYL

(54) 発明の名称: (アルキルフェニル) アルキルシクロヘキサン及び (アルキルフェニル) アルキルシクロヘキサン、アルキルビフェニルの製造方法



(8)

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing an (alkylphenyl)alkylcyclohexane comprising a step wherein an alkylbenzene and an alkylcyclohexene or alkylcyclohexanol are condensed in the presence of an acid catalyst. Also disclosed is an (alkylphenyl)alkylcyclohexane represented by the formula (8) below. An (alkylphenyl)alkylcyclohexane obtained by such a production method is converted into an alkylbiphenyl, a biphenylpolycarboxylic acid or a biphenylpolycarboxylic acid anhydride. This production method enables to easily and selectively obtain an (alkylphenyl)alkylcyclohexane and an alkylbiphenyl. (8) (In the formula, R¹⁻⁴ represent an alkyl group having 1-4 carbon atoms, m represents an integer of 0-2, n' represents an integer of 2-5, and the other conditions are as defined in claim 18.)

[続葉有]

WO 2007/013469 A1



IS, IT, LI, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

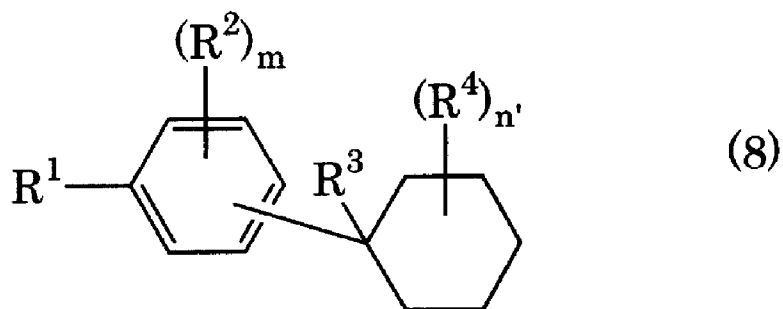
2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

アルキルベンゼンとアルキルシクロヘキセンまたはアルキルシクロヘキサノールとを酸触媒存在下で縮合させる工程を含む (アルキルフェニル) アルキルシクロヘキサンの製造方法及び下記式 (8) で表される (アルキルフェニル) アルキルシクロヘキサン。該製造方法で得られた (アルキルフェニル) アルキルシクロヘキサンはアルキルビフェニル、ビフェニルポリカルボン酸、ビフェニルポリカルボン酸無水物に変換される。該製造方法によれば、目的とする (アルキルフェニル) アルキルシクロヘキサンおよびアルキルビフェニルが容易、かつ、選択的に得られる。



(式中、 $R^{1\sim 4}$ は炭素数1~4のアルキル基を、 m は0~2の整数を、 n' は2~5の整数を表す。その他の条件は請求の範囲18に記載のとおり。)

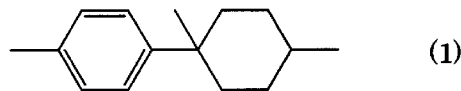
明 細 書

(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサン及び(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサン、アルキルビフェニルの製造方法

技術分野

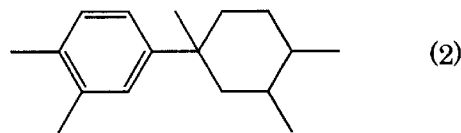
[0001] 本発明は、アルキルベンゼンとアルキルシクロヘキセンまたはアルキルシクロヘキサノールとを縮合する工程を含む(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサノールを製造する方法、該(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサノールをさらに脱水素する工程を含むアルキルビフェニルおよびその関連化合物を製造する方法に関する。(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサノールおよびアルキルビフェニルは、液晶原料、医薬品原料、モノマー原料となる有機合成化学上重要な化合物である。中でも、下記式(1):

[化1]



で表される1-(4-メチルフェニル)-1,4-ジメチルシクロヘキサノールを脱水素、脱アルキルして得られる4,4'-ジメチルビフェニルをさらに酸化して製造される4,4'-ビフェニルジカルボン酸はポリエステル原料として有用である。また、下記式(2):

[化2]



で表される1-(3,4-ジメチルフェニル)-1,3,4-トリメチルシクロヘキサノールを脱水素、脱アルキルして得られる3,4,3',4'-テトラメチルビフェニルをさらに酸化、無水化して製造される3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物は耐熱性のポリイミドの原料として有用である。

背景技術

[0002] アルキルベンゼンとアルキルシクロヘキセンまたはアルキルシクロヘキサノールとを

縮合させ上記(1)、(2)で表されるような(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサンを製造する方法は知られていない。アルキルシクロヘキセンの代わりに1,4-ジメチル-1-クロロシクロヘキサンを塩化アルミニウム存在下でトルエンとFriedel-Crafts縮合させて1-(4-メチルフェニル)-1,4-ジメチルシクロヘキサンを製造する方法が知られている(非特許文献1)。しかし、1,4-ジメチル-1-クロロシクロヘキサンの入手が容易ではないこと、塩化アルミニウムは高価で、かつ、ハロゲン化合物に対して当量以上必要であること、副生する塩化水素及び反応後の廃塩化アルミニウムの処理が必要であることから、この方法は工業的に有利な方法とは言い難い。

[0003] またアルキルビフェニルの製造法は種々知られている。例えばブromoアルキルベンゼンとグリニャール試薬との反応は選択的にアルキルビフェニルが製造できるが、原料の調達から工業的には非常に困難である。ビフェニルのアルキル化によりアルキルビフェニルを得る方法ではアルキルビフェニルの混合物が得られ目的とするアルキルビフェニルを効率よく得ることは難しい(特許文献1)。このように、目的とするアルキルビフェニルを高い選択率で工業的に製造する方法は従来知られていない。

[0004] 非特許文献1:Azerb. khim. Zh. '67, 1, 69(71)

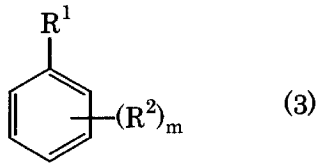
特許文献1:特開平4-5246

発明の開示

[0005] かかる状況に鑑み、発明者らは(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサンおよびアルキルビフェニルを工業的に有利に製造する方法について検討したところ、アルキルベンゼンはアルキルシクロヘキセンまたはアルキルシクロヘキサノールと酸触媒存在下で容易に縮合して(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサンを与えることを見出した。また、このようにして得られた(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサンを脱水素、脱アルキルすることにより目的とするアルキルビフェニルが容易、かつ、選択的に得られることを見出した。本発明はこれらの知見に基づく。

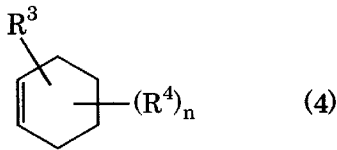
[0006] 即ち本発明は、下記式(3):

[化3]



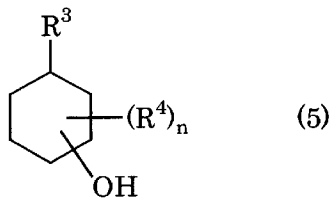
(式中 R^1 は炭素数1~4のアルキル基を表し、 R^2 は R^1 と同一又は異なる炭素数1~4のアルキル基を表し、 m は0~2の整数を表し、 m が1である場合、 R^2 は R^1 のオルト位またはメタ位に位置し、 m が2である場合、2個の R^2 は R^1 の両オルト位に位置する)で表されるアルキルベンゼンと、下記式(4)：

[化4]



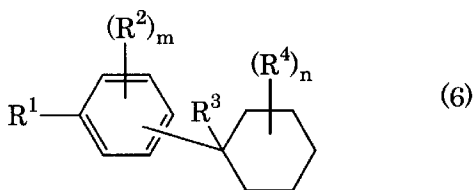
(式中 R^3 は炭素数1~4のアルキル基を表し、 R^4 は R^3 と同一又は異なる炭素数1~4のアルキル基を表し、 n は1~5の整数を表し、 n が2~5の整数である場合、複数個の R^4 は同一でも異なってもよく、 R^3 と R^4 、または、2個の R^4 が同一の炭素に結合している場合は除く)で表されるアルキルシクロヘキセン、または、下記式(5)：

[化5]



(式中 R^3 、 R^4 および n は上記と同様)で表されるアルキルシクロヘキサノールとを酸触媒存在下で縮合させる工程を含む下記式(6)：

[化6]

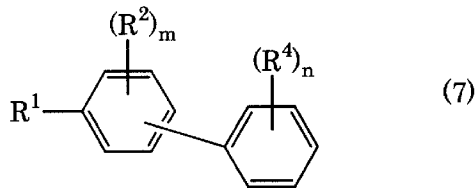


(式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 m および n は上記と同様であり、 R^2 が存在しないか R^2 が R^1 のオルト位に位置する場合、シクロヘキサン環は R^1 のパラ位に位置し、 R^2 が R^1 のメタ位に位置する場合、シクロヘキサン環は R^1 のメタ位に位置する)

で表される(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサンの製造方法に関する。

[0007] さらに本発明は、上記製造方法により得られた(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサンを触媒の存在下で同時に脱水素および脱アルキルする工程を含む下記式(7)：

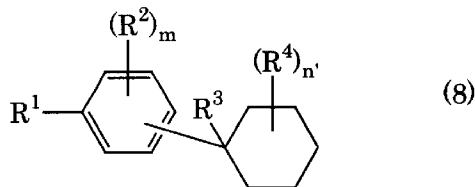
[化7]



(式中 R^1 、 R^2 、 R^4 、 m および n は上記と同様であり、 R^2 が存在しないか R^2 が R^1 のオルト位に位置する場合、 R^4 を有するベンゼン環は R^1 のパラ位に位置し、 R^2 が R^1 のメタ位に位置する場合、 R^4 を有するベンゼン環は R^1 のメタ位に位置する)で表されるアルキルビフェニルの製造方法に関する。

[0008] さらに本発明は、下記式(8)：

[化8]



(式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および m は上記と同様であり、 n' は2~5の整数を表し、 R^2 が存在しないか R^2 が R^1 のオルト位に位置する場合、シクロヘキサン環は R^1 のパラ位に位置し、 R^2 が R^1 のメタ位に位置する場合、シクロヘキサン環は R^1 のメタ位に位置する)で表される(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサンに関する。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例7で得た1-(3,4-ジメチルフェニル)-1,3,4-トリメチルシクロヘキ

サンの異性体1の¹H-NMRスペクトルである。

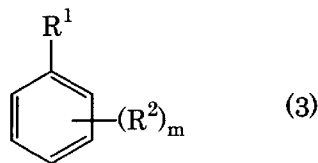
[図2]実施例7で得た1-(3,4-ジメチルフェニル)-1,3,4-トリメチルシクロヘキサンの異性体2の¹H-NMRスペクトルである。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明の(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサンの製造方法は、酸触媒存在下でアルキルベンゼンをアルキルシクロヘキセンまたはアルキルシクロヘキサノールと縮合させる工程を含む。

アルキルベンゼンは下記式(3)：

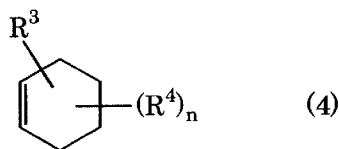
[化9]



(式中R¹は炭素数1~4のアルキル基を表し、R²はR¹と同一又は異なる炭素数1~4のアルキル基を表し、mは0~2の整数を表し、mが1である場合、R²はR¹のオルト位またはメタ位に位置し、mが2である場合、2個のR²はR¹の両オルト位に位置する)で表される。具体的には、トルエン、オルトキシレン、メタキシレン、1,2,3-トリメチルベンゼン、エチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、n-ブチルベンゼン、t-ブチルベンゼン、1,2-メチルエチルベンゼン、1,3-メチルエチルベンゼン、1,2-ジエチルベンゼン等が挙げられる。この中では反応の速さ、原料の入手のしやすさから好ましくはアルキル基がメチル基のポリメチルベンゼンであり、トルエン、オルトキシレン、メタキシレン、1,2,3-トリメチルベンゼンが特に好ましい。

[0011] アルキルシクロヘキセンは下記式(4)：

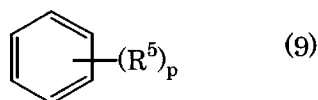
[化10]



(式中 R^3 は炭素数1~4のアルキル基を表し、 R^4 は R^3 と同一又は異なる炭素数1~4のアルキル基を表し、 n は1~5の整数を表し、 n が2~5の整数である場合、複数個の R^4 は同一でも異なってもよく、 R^3 と R^4 、または、2個の R^4 が同一の炭素に結合している場合は除く)で表される。具体的には、1, 2-ジメチルシクロヘキセン、1, 3-ジメチルシクロヘキセン、1, 4-ジメチルシクロヘキセン、1, 2, 3-トリメチルシクロヘキセン、1, 2, 4-トリメチルシクロヘキセン、1, 3, 5-トリメチルシクロヘキセン、1, 2, 3, 4-テトラメチルシクロヘキセン、1, 2, 4, 5-テトラメチルシクロヘキセン、1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロヘキセン、1, 2, 3, 4, 5, 6-テトラメチルシクロヘキセン、ジエチルシクロヘキセン、ジノルマルシクロヘキセン、ジイソプロピルシクロヘキセン、ジノルマルブチルシクロヘキセン、ジ-*t*-ブチルシクロヘキセン、1, 2-メチルエチルシクロヘキセン、1, 3-メチルエチルシクロヘキセン、1, 4-メチルエチルシクロヘキセンが挙げられ、1, 2-ジメチルシクロヘキセン、1, 3-ジメチルシクロヘキセン、1, 4-ジメチルシクロヘキセン、1, 2, 4-トリメチルシクロヘキセン、1, 3, 5-トリメチルシクロヘキセンが好ましい。

[0012] アルキルシクロヘキセンは、公知の方法、例えばジエン化合物とアリル化合物のディールズアルダー反応、アルキルシクロヘキサノールの脱水、ハロゲン化シクロヘキサンの脱ハロゲン化水素等により製造することができるが、下記式(9)：

[化11]



(式中、 R^5 は炭素数1~4のアルキル基を表し、 p は2~6の整数を表し、複数個の R^5 は同一でも異なってもよい)で表されるアルキルベンゼンの接触部分水素化により製造することもできる。

[0013] 式(9)のアルキルベンゼンとしては、オルト、メタ、パラのキシレン、1, 2, 3-トリメチルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン(プソイドクメン)、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン、1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルベンゼン、1, 2, 3, 4, 5, 6-テトラメチルベンゼン、ジエチルベ

ンゼン、ジノルマルプロピルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、ジノルマルブチルベンゼン、ジ-*t*-ブチルベンゼン、1, 2-メチルエチルベンゼン、1, 3-メチルエチルベンゼン、1, 4-メチルエチルベンゼン等が挙げられる。反応の速さ、入手のしやすさからR⁵がメチル基であることが好ましく、キシレン(異性体を含む)およびトリメチルベンゼン(異性体を含む)がより好ましく、メタキシレン、パラキシレンおよびプソイドクメンがさらに好ましい。

[0014] 式(9)のアルキルベンゼンの部分水素化に使用する触媒としては通常の水素化に用いられる触媒であれば制限されないが、具体例としてはルテニウム、ロジウム、レニウム、白金、パラジウム、ニッケル、コバルト、クロム、イリジウム、銅等の金属が挙げられる。これらの金属は炭素、アルミナ、シリカ、ジルコニア、ハフニア、チタニア、マグネシア等の担体に担持させて使用することもできるし、金属の微粒子としてそのまま使用することもできる。触媒量は式(9)のアルキルベンゼンに対する重量比で好ましくは0.000001~10、より好ましくは0.00001~1である。またアルキルシクロヘキセンの選択率を上げる目的で、硫酸亜鉛、硫酸コバルト、硫酸バリウム、塩化亜鉛、酸化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、水酸化亜鉛等の助触媒を使用してもよい。助触媒量は触媒に対する重量比で好ましくは0.00001~100、より好ましくは0.0001~10である。また劣化した触媒は常法、例えば高温で空気を流通させる等の方法で賦活することもできる。

[0015] 式(9)のアルキルベンゼンの部分水素化の反応形式は管型固定床、槽型懸濁床方式が好ましい。槽型懸濁床方式の場合には水を加えて油、水の二相系とすることもでき、アルコール等の添加剤を添加することもできる。このときの水/式(9)のアルキルベンゼンの重量比は好ましくは0.001~100、より好ましくは0.1~10であり、少なすぎると水の効果がなく、多すぎると空時収率が下がる。反応温度は好ましくは0℃~300℃、より好ましくは50~200℃の範囲であり高すぎると選択率が低下し、低すぎると転化率が上がらない。水素圧は0.1~30MPa、好ましくは1~15MPaの範囲であり高すぎると高耐圧の装置が必要であり、低すぎると転化率が上がらない。反応時間は回分方式であれば10分から20時間の範囲である。

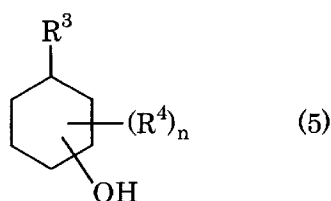
[0016] 上記水素化により得られる式(4)のアルキルシクロヘキセンは、アルキル基と二重

結合の位置関係による異性体を含む。例えば、パラキシレンからは、1, 4-ジメチル-1-シクロヘキセン、1, 4-ジメチル-2-シクロヘキセンの2つの異性体が生成する。また、1, 2, 4-トリメチルベンゼンからは、1, 2, 4-トリメチル-1-シクロヘキセン、1, 3, 6-トリメチル-1-シクロヘキセン、2, 5, 6-トリメチル-1-シクロヘキセン、1, 4, 5-トリメチル-1-シクロヘキセン、2, 3, 5-トリメチル-1-シクロヘキセンの5つの異性体が生成する。これらの異性体は分離した後、あるいは、分離することなく式(3)のアルキルベンゼンとの縮合反応に使用することができる。また異性体は酸触媒の存在下で異性化することもできる。

[0017] 式(9)のアルキルベンゼンの水素化では芳香環が全て水素化されたアルキルシクロヘキサンが副生する。アルキルシクロヘキセン、アルキルシクロヘキサン及び未反応のアルキルベンゼンは常法、例えば蒸留、抽出蒸留、分液、抽出、ろ過、晶析により分離可能であり、未反応アルキルベンゼンはアルキルシクロヘキセン製造の原料として再利用できる。

[0018] 本発明の(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサンの製造方法では、アルキルシクロヘキセンにかえて下記式(5)：

[化12]



(式中R³、R⁴およびnは上記と同様)で表されるアルキルシクロヘキサノールを式(3)のアルキルベンゼンと酸触媒存在下で縮合させることもできる。アルキルシクロヘキサノールの具体的としては、1, 2-ジメチルシクロヘキサノール、2, 3-ジメチルシクロヘキサノール、3, 4-ジメチルシクロヘキサノール、4, 5-ジメチルシクロヘキサノール、5, 6-ジメチルシクロヘキサノール、1, 3-ジメチルシクロヘキサノール、1, 4-ジメチルシクロヘキサノール、1, 5-ジメチルシクロヘキサノール、1, 6-ジメチルシクロヘキサノール、2, 3-ジメチルシクロヘキサノール、2, 4-ジメチルシクロヘキサノール、2, 5-ジメチルシクロヘキサノール、2, 6-ジメチルシクロヘキサノール、3, 4-ジメチルシ

クロヘキサノール、3, 5-ジメチルシクロヘキサノール、3, 6-ジメチルシクロヘキサノール、4, 5-ジメチルシクロヘキサノール、4, 6-ジメチルシクロヘキサノール、1, 2, 3-トリメチルシクロヘキサノール、2, 3, 4-トリメチルシクロヘキサノール、3, 4, 5-トリメチルシクロヘキサノール、4, 5, 6-トリメチルシクロヘキサノール、1, 3, 4-トリメチルシクロヘキサノール、2, 4, 5-トリメチルシクロヘキサノール、3, 5, 6-トリメチルシクロヘキサノール、1, 3, 6-トリメチルシクロヘキサノール、2, 5, 6-トリメチルシクロヘキサノール、1, 4, 5-トリメチルシクロヘキサノール、3, 4, 6-トリメチルシクロヘキサノール、2, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、1, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、2, 4, 6-トリメチルシクロヘキサノール、1, 2, 3, 4-テトラメチルシクロヘキサノール、1, 2, 3, 5-テトラメチルシクロヘキサノール、1, 2, 3, 6-テトラメチルシクロヘキサノール、1, 2, 4, 5-テトラメチルシクロヘキサノール、1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロヘキサノール、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサメチルシクロヘキサノール、及び上記化合物のメチル基をエチル、ノルマルプロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、sec-ブチル、t-ブチルに置換した化合物が挙げられる。反応の速さ、原料の入手のしやすさからポリメチルシクロヘキサノールが好ましく、ジメチルヘキサノール、トリメチルヘキサノールがより好ましい。アルキルシクロヘキサノールの製造方法は限定されないが、例えばアルキルフェノールの核水素化、アルキルシクロヘキセンの水和等により得られる。

[0019] アルキルベンゼンのアルキルシクロヘキセンに対するモル比は好ましくは0.001~1000、より好ましくは0.1~100である。少なすぎるとアルキルシクロヘキセン同士の反応が進みやすく、多すぎると経済的でない。アルキルベンゼンのアルキルシクロヘキサノールに対するモル比は好ましくは0.001~1000、より好ましくは0.1~100である。例えば、トルエンと1, 4-ジメチルシクロヘキセンの縮合反応の場合は、トルエン/1, 4-ジメチルシクロヘキセンのモル比は2~20が好ましく、3~10がより好ましい。上記範囲内であると、1, 4-ジメチルシクロヘキセン同士の付加反応が防止され、1-(4-メチルフェニル)-1, 4-ジメチルシクロヘキサノールへの選択率が高い。選択率をより高くするためには、トルエンに1, 4-ジメチルシクロヘキセンを徐々に添加するのが好ましい。また、オルトキシレンと1, 2, 4-トリメチルシクロヘキセンの縮

合反応の場合は、オルトキシレン／1, 2, 4-トリメチルシクロヘキセンのモル比は1～100が好ましく、2～50がより好ましい。上記範囲内であると、1, 2, 4-トリメチルシクロヘキセン同士の付加反応が防止され、1-(3, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 4-トリメチルシクロヘキサンへの選択率が高い。選択率をより高くするためには、オルトキシレンに1, 2, 4-トリメチルシクロヘキセンを徐々に添加するのが好ましい。

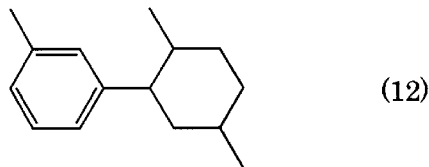
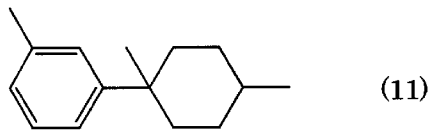
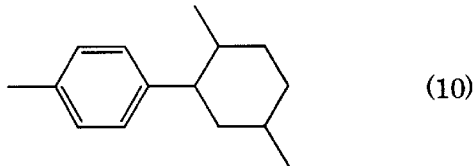
[0020] 縮合反応は溶媒中で行ってもよい。溶媒としては縮合反応に不活性な化合物が使用され、Friedel-Crafts反応に汎用されるニトロメタン、ニトロベンゼン、二硫化炭素、アセトニトリルの他に、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、オクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素を使用することができる。前記したアルキルシクロヘキセン製造で副生したアルキルシクロヘキサンを使用してもよい。アルキル基のオルト位とならないパラ位が全てアルキル化されているアルキルベンゼンも溶媒として用いることができる。パラ位が全てアルキル化されていないアルキルベンゼンは縮合反応に関与するので溶媒として好ましくない。

[0021] 縮合反応の酸触媒としては、硫酸、塩酸、リン酸、ポリリン酸、フッ化水素、ホウフッ化水素酸、三フッ化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三塩化ガリウム、三臭化ガリウム、三塩化鉄、五塩化アンチモン、四塩化スズ、四塩化チタン、塩化亜鉛等のプロトン酸およびルイス酸が挙げられる。又、ナフィオン等の陽イオン交換樹脂、シリカアルミナ、ゼオライト等の固体酸も触媒として使用する事が出来る。ゼオライトとしては例えばA型、フェリエライト型、ZSM-5(MFI型)、ZSM-12(MTW型)、モルデナイト型、ベータ型、X型、Y型等が挙げられ、これらのケイ酸塩をリン酸塩にかえたもの、カチオン(H^+ 、 NH_4^+ 、金属イオンなど)交換したもの、シリカアルミナ比を変えたものも使用することができる。これらの酸触媒は単独、あるいは組み合わせて使用する事が出来る。

[0022] 原料とするアルキルシクロヘキセンによってはこれらの酸触媒を使用して反応した場合、目的外の異性体が無視できない量副生する場合がある。たとえば、トルエンと1, 4-ジメチルシクロヘキセンとの縮合反応の場合、1-(4-メチルフェニル)-1, 4-ジメチルシクロヘキサンに加えて、式(10)の2-(4-メチルフェニル)-1, 4-ジメチルシクロヘキサン、式(11)の1-(3-メチルフェニル)-1, 4-ジメチルシクロ

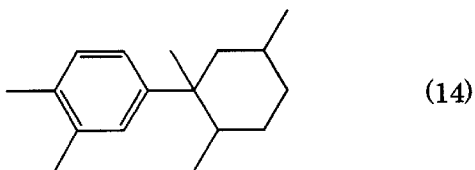
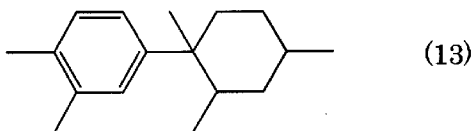
ヘキサン、および式(12)の2-(3-メチルフェニル)-1,4-ジメチルシクロヘキサンの異性体が副生することがある。この場合には硫酸を触媒とすることにより目的物である1-(4-メチルフェニル)-1,4-ジメチルシクロヘキサンが高収率で得られる。

[化13]



また、オルトキシレンと1,2,4-トリメチルシクロヘキセンとの縮合反応の場合は、1-(3,4-ジメチルフェニル)-1,3,4-トリメチルシクロヘキサンに加えて、式(13)の1-(3,4-ジメチルフェニル)-1,2,5-トリメチルシクロヘキサンおよび式(14)の1-(3,4-ジメチルフェニル)-1,2,4-トリメチルシクロヘキサンの異性体が副生することがある。

[化14]



これらの副生物は原料のトリメチルシクロヘキセンの二重結合位置に関する異性体に

由来しており、硫酸やフッ化水素等の液体触媒を使用した場合に特に著しく、H型ゼオライトまたはNH₄型ゼオライト、特に、H型モルデナイト、NH₄型モルデナイト、H型β-ゼオライト、ZSM-5などのMFI型ゼオライト、ZSM-12などのMTW型ゼオライトを使用すると異性体の副生を抑制できることがある。これらのゼオライトは、細孔径が、0.5~0.8nmであり、このような細孔径を有するゼオライトでは比較的かさ高い異性体の生成が抑えられるため、原料のトリメチルシクロヘキセンの二重結合の位置に関わらず、目的とする1-(3,4-ジメチルフェニル)-1,3,4-トリメチルシクロヘキサンが主生成物として得られる。

[0023] 酸触媒の量はアルキルシクロヘキセンに対する重量比で好ましくは0.0001~10000、より好ましくは0.001~1000の範囲であり、少なすぎると効果が少なく、多すぎると経済的でない。アルキルシクロヘキセンの代わりにアルキルシクロヘキサノールを使用する場合には触媒量はアルキルシクロヘキセンに比べて多く必要となることが多く、アルキルシクロヘキサノールに対する重量比で好ましくは0.0001~10000、より好ましくは0.001~1000の範囲である。たとえば、トルエンと1,4-ジメチルシクロヘキセンとの縮合反応の場合、プロトン酸およびルイス酸触媒は、1,4-ジメチルシクロヘキセン1モルに対して0.1モルから100モル使用するのが好ましく、陽イオン交換樹脂、ゼオライト等の固体酸性触媒は、1,4-ジメチルシクロヘキセン1gに対して0.1~10g使用するのが好ましい。ゼオライト触媒の活性が低下した場合には常法、例えば空気下焼成により賦活することもできる。

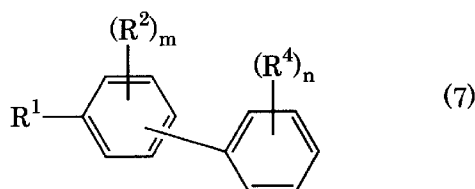
[0024] 縮合反応は回分式または流通連続式の固定床、懸濁床、均一槽型などの反応形式で行われる。固定床は触媒の分離回収が容易であるので好ましい。固体酸性触媒を使用した流通方式の場合は、重量時間空間速度(WHSV)が0.001~10hr⁻¹の範囲になるようにアルキルシクロヘキセンまたはアルキルシクロヘキサノールを流通反応器内に連続的に供給するのが好ましい。反応温度は触媒の種類と使用量、反応基質の種類と濃度により異なるが-50~250℃の範囲である。硫酸や塩酸の場合は0~50℃が好ましく、フッ化水素を使用する場合は-50~50℃が好ましい。ゼオライトやイオン交換樹脂を使用する場合は50~200℃が好ましい。これらの温度より高い場合には異性化等の副反応が増大し、これらの温度より低い場合には十分な反

応速度が得られない。反応圧力は常圧、減圧、加圧のいずれでも任意に選択できる。原料や使用する溶媒の沸点が反応温度より高い場合には0.1~10MPaの加圧下で反応を行うことが好ましい。窒素、アルゴン等の不活性気体を反応系に導入して加圧するのが好ましい。反応時間は回分の場合10分から20時間が好ましく、10分から3時間がより好ましい。

[0025] 上記縮合反応で生成する(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサンはシス、トランス異性体の混合物として得られる場合もある。異性体混合物は蒸留、晶析、カラム分離等の常法により原料や副生物と分離できる。(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサンの異性体混合物は各異性体に分離しても良いし、混合物のまま次工程(同時脱水素化/脱アルキル化)の原料として用いることもできる。

[0026] 上記のようにして得られた(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサンのシクロヘキサン環を触媒の存在下で脱水素化すると同時にR³を脱アルキルすることにより下記式(7)：

[化15]



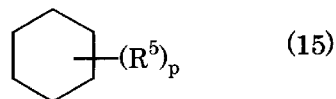
(式中R¹、R²、R⁴、mおよびnは上記と同様であり、R²が存在しないかR²がR¹のオルト位に位置する場合、R⁴を有するベンゼン環はR¹のパラ位に位置し、R²がR¹のメタ位に位置する場合、R⁴を有するベンゼン環はR¹のメタ位に位置する)で表されるアルキルビフェニルを製造することができる。

[0027] 同時脱水素化/脱アルキル化触媒としては、例えば、白金、パラジウム、ロジウム、レニウム、ルテニウム、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、モリブデン、銅、亜鉛、イリジウム等の金属または該金属を含む化合物、ゼオライト、アルミナ、シリカアルミナ及びこれらの混合物が挙げられる。これらの中でもクロム、亜鉛を含む化合物が活性及び選択性の点から特に好ましい。クロム、亜鉛を含む化合物の具体例としては酸化クロム(III)、酸化亜鉛、Cu-Cr、Cu-Zn、Zn-

Crが挙げられる。またこれらの化合物にリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属やマグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属を添加することもでき、カリウムが特に好ましい。これらの触媒は炭素、アルミナ、ジルコニア、シリカアルミナ等の担体に担持させて使用することもできる。触媒は常法、例えば、空気等の酸化性ガスまたは水素等の還元性ガスの流通下、加熱による前処理を行うこともできる。また触媒の活性が低下した場合にも同様の処理により賦活が可能である。触媒の製造方法は限定されるものではないが、例えば硝酸や酢酸等の金属塩を水に溶解させて γ -アルミナ等の担体に含浸させた後乾燥し、空気下300℃～600℃で焼成する含浸法で製造することができる。流通方式の場合の重量時間空間速度(WHSV)は0.0001～100hr⁻¹の範囲が好ましく、0.001～10hr⁻¹がより好ましい。

[0028] 同時脱水素化／脱アルキル化の反応形式は固定床流通方式が好ましい。反応温度は好ましくは200～600℃、より好ましくは350～550℃である。これより低いと反応が十分に進行せず、高いと選択性が低下する。反応圧力は減圧、常圧、加圧のいずれでも行うことができる。反応中、窒素、水素や水蒸気を同時に流通させることもでき、触媒の劣化が抑制されるので水素を流通するのが好ましい。(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサンはそのまま反応器に供給することもできるが、反応に不活性な溶媒、例えばベンゼン、トルエン等を使用することもできる。また上記した、式(9)のアルキルベンゼンの接触部分水素化による式(4)のアルキルシクロヘキセン製造で副生した下記式(15)：

[化16]



(式中、R⁵およびpは前記と同様)で表されるアルキルシクロヘキサンを溶媒として用いることもできる。

[0029] 前記アルキルシクロヘキセン製造工程の副生物は実質的にアルキルシクロヘキサンのみであり、この副生アルキルシクロヘキサンは同時脱水素化／脱アルキル化工程で式(9)のアルキルベンゼンに変換され、アルキルシクロヘキセン製造の原料とし

て再利用することができる。そのため、アルキルシクロヘキセンの製造工程、アルキルシクロヘキセンの縮合工程、および(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサンの同時脱水素化/脱アルキル化工程を連続して行うと、アルキルシクロヘキセン製造で使った式(9)の原料アルキルベンゼンのロスがなく、アルキルビフェニルを経済的なプロセスで製造することができる。

[0030] 得られたアルキルビフェニルは常法、例えば蒸留、晶析、カラム分離等により分離可能である。アルキルビフェニルから、従来公知の方法により、対応するビフェニルジカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸無水物を製造することができる。

実施例

[0031] 以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。転化率、選択率および収率は、内部標準法によるガスクロマトグラフィーから求めた。

[0032] 実施例1

温度計、コンデンサーを備えたガラス製3000mlの3ッロフラスコに、トルエン2700g、濃硫酸15g、1,4-ジメチルシクロヘキセン55gを仕込み、反応液の温度を-20℃に設定した。5時間反応させてから有機層を分離し、分離した有機層を、500mlの蒸留水で2回、3%炭酸水素ナトリウム水溶液で1回、蒸留水で2回の順で洗浄した。有機層をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1,4-ジメチルシクロヘキセンの転化率96%、1-(4-メチルフェニル)-1,4-ジメチルシクロヘキサンの選択率92%であった。

[0033] 実施例2

500mlハステロイC製オートクレーブに、フッ化水素130g、トルエン100gを仕込み、-27℃に冷却した。そこへ、1,4-ジメチルシクロヘキセン10g、トルエン100gの混合液を1時間かけて添加した。添加終了後、更に20分保持してから抜液し、フッ化水素を回収した。反応中、系内の圧力は0.2MPa以下であった。得られた有機層は、200mlの蒸留水で3回、5%炭酸水素ナトリウム水溶液で1回、蒸留水で2回の順で洗浄した。有機層をガスクロマトグラフィーで分析すると、1,4-ジメチルシクロヘキ

センの転化率は100%、1-(4-メチルフェニル)-1,4-ジメチルシクロヘキサンの選択率は28.5%であった。

[0034] 実施例3

コンデンサー、温度計を備えた500mlのSUS304製電磁攪拌式オートクレーブに、トルエン250g、H型モルデナイト(東ソー製:HSZ-640HOD1C)5g、1,4-ジメチルシクロヘキセン25gを加え、系内を窒素ガスで置換した。系内に窒素ガス3MPaを充填してから、180°Cに加熱、攪拌した。反応中、系内の圧力は4MPaまで上昇した。3時間反応後、反応液を抜き出し触媒を濾過して、有機層をガスクロマトグラフィーで分析すると、1,4-ジメチルシクロヘキセンの転化率85.8%、1-(4-メチルフェニル)-1,4-ジメチルシクロヘキサンの選択率59.5%であった。

[0035] 実施例4

反応温度を110°C、反応圧力を常圧にしトルエン還流下、反応時間を50時間とした以外は、実施例3と同様の条件で反応を行った。反応終了後、反応液を抜き出し触媒を濾過して、有機層をガスクロマトグラフィーで分析すると、1,4-ジメチルシクロヘキセンの転化率70.1%、1-(4-メチルフェニル)-1,4-ジメチルシクロヘキサンの選択率63.2%であった。

[0036] 実施例5

50mlのSUS304製オートクレーブに、トルエン5.0g、H型βゼオライト(東ソー製:HSZ-930HOD1A)0.1g、1,4-ジメチルシクロヘキセン0.25gを加え、系内を窒素ガスで置換した。系内に窒素ガス2MPaを充填してから、200°Cに加熱、攪拌した。反応中、系内の圧力は3MPaまで上昇した。20時間反応後、反応液を抜き出し触媒を濾過して、有機層をガスクロマトグラフィーで分析すると、1,4-ジメチルシクロヘキセンの転化率77.5%、1-(4-メチルフェニル)-1,4-ジメチルシクロヘキサンの選択率62.5%であった。

[0037] 実施例6

H型SAPO-5ゼオライト(H. Robson, "Verified Syntheses of Zeoritic Materials", Elsevier Science B. V. p93記載の方法を参考に調製)0.1gを使用した以外は、実施例5と同様の条件で反応を行った。反応中、系内の圧力は3MP

aまで上昇した。反応後、反応液を抜き出し触媒を濾過して、有機層をガスクロマトグラフィーで分析すると、1, 4-ジメチルシクロヘキサンの転化率42. 6%、1-(4-メチルフェニル)-1, 4-ジメチルシクロヘキサンの選択率60. 6%であった。

[0038] 実施例7

温度計、コンデンサーを備えたガラス製3000mlの3ッロフラスコに、オルトキシレン2000g、濃硫酸24g、1, 2, 4-トリメチルシクロヘキセン50gを仕込み、反応液の温度を20℃に設定した。1時間反応させてから有機層を分離した。分離した有機層は、50mlの蒸留水で2回、3%炭酸水素ナトリウム水溶液で1回、蒸留水で2回の順で洗浄した。有機層をガスクロマトグラフィーで分析すると、1, 2, 4-トリメチルシクロヘキサンの転化率87%、1-(3, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 4-トリメチルシクロヘキサンの選択率43%であった。

反応液から低沸点留分を除去した後、理論段数10段の蒸留塔にて留出圧力4torr、留出温度140℃及び142℃の2つの留分を得た。GC-MS、¹H-NMR、¹³C-NMRにより分析した結果、2つの留分は下記に示す1-(3, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 4-トリメチルシクロヘキサンの異性体(異性体1および2)であった。

異性体1

GC-MS: M+ = 230

¹H-NMR(CDCl₃ 溶媒)、δ (ppm):

- 7. 0~7. 2(m, 3H、芳香環水素)
- 2. 2及び2. 3(s, 3H、芳香環結合メチル水素)
- 1. 2(s, 3H、シクロヘキサン環4級炭素結合メチル水素)
- 0. 8~0. 9(m, 6H、シクロヘキサン環結合メチル水素)
- 1. 7~2. 0(m, 2H、シクロヘキサン環メチン水素)
- 1. 3~1. 6(m, 6H、シクロヘキサン環メチレン水素)

¹³C-NMR(CDCl₃ 溶媒)、δ (ppm):

- 133、135、151(芳香環四級炭素)
- 122、126、129(芳香環メチン炭素)
- 41、31、29(シクロヘキサン環メチレン炭素)

- 37(シクロヘキサン環四級炭素)
- 32、31(シクロヘキサン環メチン炭素)
- 19、20(芳香環結合メチル炭素)
- 11、20(シクロヘキサン環メチン結合メチル炭素)
- 26(シクロヘキサン環四級炭素結合メチル炭素)

異性体1の¹H-NMRスペクトルを図1に示す。

異性体2

GC-MS:M+=230

¹H-NMR(CDCl₃ 溶媒)、δ (ppm):

- 7.0~7.2(m、3H、芳香環水素)
- 2.2及び2.3(s、3H、芳香環結合メチル水素)
- 1.2(s、3H、シクロヘキサン環4級炭素結合メチル水素)
- 0.9~1.0(m、6H、シクロヘキサン環結合メチル水素)
- 0.9~1.5(m、2H、シクロヘキサン環メチン水素)
- 1.2~1.9(m、6H、シクロヘキサン環メチレン水素)

¹³C-NMR(CDCl₃ 溶媒)、δ (ppm):

- 133、136、150(芳香環四級炭素)
- 122、126、129(芳香環メチン炭素)
- 47、38、32(シクロヘキサン環メチレン炭素)
- 37(シクロヘキサン環四級炭素)
- 39、35(シクロヘキサン環メチン炭素)
- 19、20(芳香環結合メチル炭素)
- 11、20(シクロヘキサン環メチン結合メチル炭素)
- 25(シクロヘキサン環四級炭素結合メチル炭素)

異性体2の¹H-NMRスペクトルを図2に示す。

[0039] 実施例8

温度計、コンデンサーを備えたガラス製200mlの3ツロフラスコに、オルトキシレン100g、H型モルデナイト(シリカ/アルミナ比=200、東ソー製:HSZ-690HOA)2

5g、1, 2, 4-トリメチルシクロヘキセン5gを仕込み、常圧で反応液を還流温度(150℃)まで加熱した。1時間反応させてから触媒をろ別した反応液をガスクロマトグラフィーで分析すると、1, 2, 4-トリメチルシクロヘキセンの転化率95%、1-(3, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 4-トリメチルシクロヘキサンの選択率72%であった。

[0040] 実施例9~12

H型モルデナイトに変えて表1に示す各種ゼオライトを用いたほかは実施例8と同様にして反応を行った。結果を表1にまとめて示す。

[表1]

実施例	ゼオライト	1, 2, 4-トリメチルシクロヘキセンの転化率 (%)	1-(3, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 4-トリメチルシクロヘキサンの選択率 (%)
9	ZSM-5 NH ₄ 型	7.9	4.1
10	ZSM-5 H型	5.7	3.0
11	ZSM-12 H型	8.5	2.6
12	H-β	4.6	3

[0041] 実施例13

温度計、コンデンサーを備えたガラス製300ml3ツロフラスコに、オルトキシレン10g、濃硫酸0.3g、1, 4-ジメチルシクロヘキセン0.5gを仕込み、反応液の温度を20℃に設定した。1時間反応させてから有機層を分離し、分離した有機層は、30mlの蒸留水で2回、3%炭酸水素ナトリウム水溶液で1回、蒸留水で2回の順で洗浄した。

有機層をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1, 4-ジメチルシクロヘキセンの転化率94%、1-(3, 4-ジメチルフェニル)-1, 4-ジメチルシクロヘキサンの選択率71%であった。

[0042] 実施例14

オルトキシレンにかえてメタキシレンを使用した以外は実施例13と同様にして反応を行った。有機層をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1, 4-ジメチルシクロヘキセンの転化率92%、1-(3, 5-ジメチルフェニル)-1, 4-ジメチルシクロヘキサ

ンの選択率11%であった。

[0043] 実施例15

オルトキシレンにかえてエチルベンゼンを使用した以外は実施例13と同様にして反応を行った。有機層をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1, 4-ジメチルシクロヘキサンの転化率89%、1-(4-エチルフェニル)-1, 4-ジメチルシクロヘキサンの選択率60%であった。

[0044] 実施例16

オルトキシレンにかえてプロピルベンゼンを使用した以外は実施例13と同様にして反応を行った。有機層をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1, 4-ジメチルシクロヘキサンの転化率93%、1-(4-プロピルフェニル)-1, 4-ジメチルシクロヘキサンの選択率31%であった。

[0045] 実施例17

オルトキシレンにかえてイソプロピルベンゼンを使用した以外は実施例13と同様にして反応を行った。有機層をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1, 4-ジメチルシクロヘキサンの転化率85%、1-(4-イソプロピルフェニル)-1, 4-ジメチルシクロヘキサンの選択率28%であった。

[0046] 実施例18

オルトキシレンにかえて1, 2, 3-トリメチルベンゼンを使用した以外は実施例13と同様にして反応を行った。有機層をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1, 4-ジメチルシクロヘキサンの転化率97%、1-(3, 4, 5-トリメチルフェニル)-1, 4-ジメチルシクロヘキサンの選択率46%であった。

[0047] 実施例19

温度計、コンデンサーを備えたガラス製100mlの3ツロフラスコに、メタキシレン10g、濃硫酸0.3g、1, 2, 4-トリメチルシクロヘキサン0.5gを仕込み、反応液の温度を20°Cに設定した。1時間反応させてから有機層を分離し、分離した有機層を、30mlの蒸留水で2回、3%炭酸水素ナトリウム水溶液で1回、蒸留水で2回の順で洗浄した。有機層をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1, 2, 4-トリメチルシクロヘキサンの転化率98%、1-(3, 5-ジメチルフェニル)-1, 3, 4-トリメチルシクロヘキ

サンの選択率17%であった。

[0048] 実施例20

メタキシレンにかえて1, 2, 3-トリメチルベンゼンを使用した以外は実施例19と同様にして反応を行った。有機層をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1, 2, 4-トリメチルシクロヘキサンの転化率95%、1, 3, 4-トリメチル-1-(3, 4, 5-トリメチルフェニル)シクロヘキサンの選択率53%であった。

[0049] 実施例21

温度計、コンデンサーを備えたガラス製300mlの3ツロフラスコに、トルエン65g、濃硫酸3.5g、2, 5-ジメチルシクロヘキサノール2.5gを仕込み、反応液の温度を20°Cに設定した。1時間反応させてから有機層を分離した。分離した有機層を、20mlの蒸留水で2回、3%炭酸水素ナトリウム水溶液で1回、蒸留水で2回の順で洗浄した。有機層をガスクロマトグラフィーで分析すると2, 5-ジメチルシクロヘキサノールの転化率88%、1-(4-メチルフェニル)-1, 4-ジメチルシクロヘキサンの選択率74%であった。

[0050] 実施例22

温度計、コンデンサーを備えたガラス製100mlの3ツロフラスコに、オルトキシレン20g、濃硫酸3g、3, 4-ジメチルシクロヘキサノール2gを仕込み、反応液の温度を20°Cに設定した。1時間反応させてから有機層を分離した。分離した有機層を、20mlの蒸留水で2回、3%炭酸水素ナトリウム水溶液で1回、蒸留水で2回の順で洗浄した。有機層をガスクロマトグラフィーで分析すると3, 4-ジメチルシクロヘキサノールの転化率68%、1-(3, 4-ジメチルフェニル)-1, 2-ジメチルシクロヘキサンの選択率74%であった。

[0051] 実施例23

温度測定用のさや管を付したガラス製の反応管(長さ250mm×内径12mm φ)の上部に原料供給ライン及び水素ガス供給ライン、下部に冷却用のジムロート及び反応液捕集用のフラスコと排気用のベントラインを設置した。反応管に10%Cr₂O₃-1%K₂/Al₂O₃触媒8gを仕込み、50ml/minの速度で水素を流通しながら450°Cに加熱した。原料供給ラインより実施例7で得た1-(3, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 4

ートリメチルシクロヘキサン異性体混合物(異性体1/異性体2=60/40(重量比))の10wt%ベンゼン溶液を10g/hrで供給して反応を開始した。反応開始後2~5時間の反応液を捕集しGC及びNMRにて分析したところ3, 4, 3', 4'-テトラメチルビフェニルが92%の収率で得られ、そのほかのテトラメチルビフェニル異性体は見られなかった。

[0052] 実施例24

第1工程

温度計を備えたSUS316製の500ml電磁攪拌オートクレーブに水100g、5%Ruアルミナ触媒1g、硫酸亜鉛0.06g、次いでパラキシレン200gを仕込んだ。系内を水素で5MPaに加圧し150°Cで4hr反応させた。冷却後反応液から油相を分離しガスクロマトグラフィーで分析したところパラキシレンの転化率80%、1, 4-ジメチルシクロヘキセンの選択率39%、1, 4-ジメチルシクロヘキサンの選択率61%であった。得られた反応液から蒸留により1, 4-ジメチルシクロヘキセン及び1, 4-ジメチルシクロヘキサンを分離した。

第2工程

温度計、コンデンサーを備えたガラス製3000mlの3ッロフラスコに、トルエン2700g、濃硫酸15g、1, 4-ジメチルシクロヘキセン55gを仕込み、反応液の温度を-20°Cに設定した。5時間反応させてから有機層を分離し、分離した有機層を、500mlの蒸留水で2回、3%炭酸水素ナトリウム水溶液で1回、蒸留水で2回の順で洗浄した。有機層をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1, 4-ジメチルシクロヘキセンの転化率96%、1-(4-メチルフェニル)-1, 4-ジメチルシクロヘキサンの選択率92%であった。得られた反応液から蒸留により1-(4-メチルフェニル)-1, 4-ジメチルシクロヘキサンを分離した。

第3工程

温度測定用のさや管を付したガラス製の反応管(長さ250mm×内径12mm φ)の上部に原料供給ライン及び水素ガス供給ライン、下部に冷却用のジムロート及び反応液捕集用のフラスコと排気用のベントラインを設置した。反応管に10%Cr₂O₃-1%K₂/Al₂O₃触媒8gを仕込み、50ml/minの速度で水素を流通しながら450°Cに加

熱した。原料供給ラインより上記1-(4-メチルフェニル)-1,4-ジメチルシクロヘキサンの10%ベンゼン溶液を10g/hrで供給して反応を開始した。反応開始後2~5時間の反応液を捕集し分析したところ1-(4-メチルフェニル)-1,4-ジメチルシクロヘキサンの転化率は100%、4,4'-ジメチルビフェニルの収率は78%の収率であった。

[0053] 実施例25

第3工程の触媒を酸化亜鉛に変えた以外は実施例24と同様にして反応を行った。1-(4-メチルフェニル)-1,4-ジメチルシクロヘキサンの転化率は70%、4,4'-ジメチルビフェニルの収率は49%であった。

[0054] 実施例26

第3工程の溶媒をベンゼンに変えて第一工程で副生した1,4-ジメチルシクロヘキサンとした以外は実施例24と同様にして反応を行った。1-(4-メチルフェニル)-1,4-ジメチルシクロヘキサンの転化率は80%、4,4'-ジメチルビフェニルの収率は45%であった。また1,4-ジメチルシクロヘキサンの転化率は14%、パラキシレンの収率は14%であった。

[0055] 実施例27

第1工程

実施例24と同様の反応器に水100g、5%Ruアルミナ触媒2g、硫酸亜鉛0.06g、次いでプソイドクメン200gを仕込んだ。系内を水素で10MPaに加圧し160°Cで2.5hr反応させた。冷却後反応液から油相を分離しガスクロマトグラフィーで分析したところプソイドクメンの転化率65%、1,2,4-トリメチルシクロヘキセンの選択率31%、1,2,4-トリメチルシクロヘキサンの選択率69%であった。得られた反応液から蒸留により1,2,4-トリメチルシクロヘキセン異性体混合物を分離した。

第2工程

実施例24と同様の反応器にオルトキシレン100g、H型モルデナイト(シリカ/アルミナ比=200、東ソー製:HSZ-690HOA)25g、1,2,4-トリメチルシクロヘキセン異性体混合物5gを仕込み、常圧で反応液を還流温度(150°C)まで加熱した。1時間反応させてから触媒をろ別した反応液をガスクロマトグラフィーで分析すると、1,2

, 4-トリメチルシクロヘキサンの転化率95%、1-(3, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 4-トリメチルシクロヘキサンの選択率72%であった。得られた反応液から蒸留により1-(3, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 4-トリメチルシクロヘキサンを分離した。

第3工程

原料として1-(3, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 4-トリメチルシクロヘキサンを使用した以外は実施例24と同様にして反応を行った。1-(3, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 4-トリメチルシクロヘキサンの転化率は94%、3, 4, 3', 4'-テトラメチルビフェニルの収率は85%であった。

[0056] 実施例28

温度計を備えたSUS316製の100ml電磁攪拌オートクレーブに水10g、5% Ruアルミナ触媒0.2g、次いでメシチレン20gを仕込んだ。系内を水素で10MPaに加圧し150℃で2hr反応させた。冷却後反応液から油相を分離しガスクロマトグラフィーで分析したところメシチレンの転化率49%、1, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンの選択率21%、1, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンの選択率79%であった。

温度計、コンデンサーを備えたガラス製100mlの3ツロフラスコにオルトキシレン10g、硫酸0.3g、1, 3, 5-トリメチルシクロヘキセン0.5gを仕込み反応液の温度を20℃に設定した。1時間反応させてから有機層を分離し、分離した有機層を、30mlの蒸留水で2回、3%炭酸水素ナトリウム水溶液で1回、蒸留水で2回の順で洗浄した。有機層をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンの転化率92%、1-(3, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンの選択率15%であった。

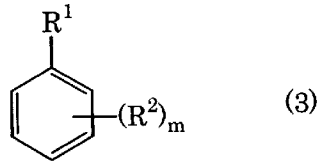
産業上の利用可能性

[0057] 本発明の方法によれば、後処理を必要としない工程で、安価な原料から効率的かつ高選択率で目的の(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサンおよびアルキルビフェニルを製造することが出来るため、工業的に極めて有利である。

請求の範囲

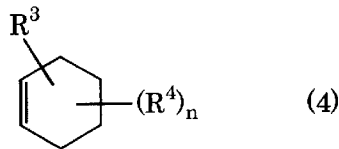
[1] 下記式(3):

[化1]



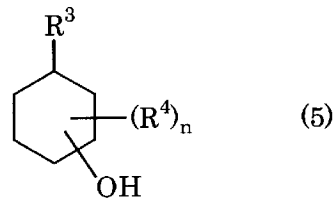
(式中 R^1 は炭素数1~4のアルキル基を表し、 R^2 は R^1 と同一又は異なる炭素数1~4のアルキル基を表し、 m は0~2の整数を表し、 m が1である場合、 R^2 は R^1 のオルト位またはメタ位に位置し、 m が2である場合、2個の R^2 は R^1 の両オルト位に位置する)で表されるアルキルベンゼンと、下記式(4):

[化2]



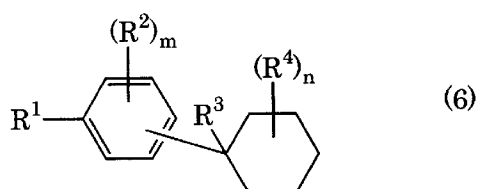
(式中 R^3 は炭素数1~4のアルキル基を表し、 R^4 は R^3 と同一又は異なる炭素数1~4のアルキル基を表し、 n は1~5の整数を表し、 n が2~5の整数である場合、複数個の R^4 は同一でも異なってもよく、 R^3 と R^4 、または、2個の R^4 が同一の炭素に結合している場合は除く)で表されるアルキルシクロヘキセン、または、下記式(5):

[化3]



(式中 R^3 、 R^4 および n は上記と同様)で表されるアルキルシクロヘキサノールとを酸触媒存在下で縮合させる工程を含む下記式(6):

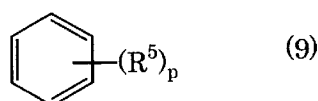
[化4]



(式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 m および n は上記と同様であり、 R^2 が存在しないか R^2 が R^1 のオルト位に位置する場合、シクロヘキサン環は R^1 のパラ位に位置し、 R^2 が R^1 のメタ位に位置する場合、シクロヘキサン環は R^1 のメタ位に位置する)で表される(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサンの製造方法。

- [2] 前記酸触媒が硫酸、塩酸、リン酸、ポリリン酸、フッ化水素、ホウフッ化水素酸、三フッ化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三塩化ガリウム、三臭化ガリウム、三塩化鉄、五塩化アンチモン、四塩化スズ、四塩化チタン、および塩化亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の触媒である請求項1記載の製造方法。
- [3] 前記酸触媒が陽イオン交換樹脂、シリカアルミナ、およびゼオライトからなる群より選ばれた少なくとも一種の触媒である請求項1記載の製造方法。
- [4] 前記式(4)のアルキルシクロヘキセンを下記式(9)：

[化5]

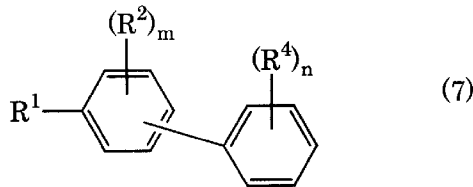


(式中、 R^5 は炭素数1~4のアルキル基を表し、 p は2~6の整数を表し、複数個の R^5 は同一でも異なってもよい)で表されるアルキルベンゼンの接触部分水素化により製造する請求項1記載の製造方法。

- [5] 前記式(3)~(6)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 がメチル基である請求項1記載の製造方法。
- [6] 前記式(3)のアルキルベンゼンとしてトルエン、および前記式(4)のアルキルシクロヘキセンとして1,4-ジメチルシクロヘキセンを使用して1-(4-メチルフェニル)-1,4-ジメチルシクロヘキサンを製造する請求項1記載の製造方法。
- [7] 前記酸触媒が硫酸、フッ化水素、H型モルデナイト、およびH型 β -ゼオライトからなる群より選ばれた少なくとも一種の触媒である請求項6記載の製造方法。

- [8] 前記式(3)のアルキルベンゼンとしてオルトキシレン、および前記式(4)のアルキルシクロヘキセンとして1, 2, 4-トリメチルシクロヘキセンを使用して1-(3, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 4-トリメチルシクロヘキサンを製造する請求項1記載の製造方法。
- [9] 前記酸触媒が硫酸、H型モルデナイト、NH₄型モルデナイト、H型またはNH₄型のMFI型ゼオライト、H型またはNH₄型のMTW型ゼオライト、およびH型β-ゼオライトからなる群より選ばれた少なくとも一種の触媒である請求項8記載の製造方法。
- [10] 請求項1に記載の製造方法で得られた式(6)の(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサンを、触媒の存在下で同時に脱水素および脱アルキルする工程を含む下記式(7):

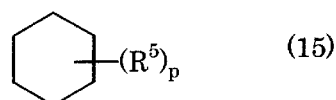
[化6]



(式中R¹、R²、R⁴、mおよびnは上記と同様であり、R²が存在しないかR²がR¹のオルト位に位置する場合、R⁴を有するベンゼン環はR¹のパラ位に位置し、R²がR¹のメタ位に位置する場合、R⁴を有するベンゼン環はR¹のメタ位に位置する)で表されるアルキルビフェニルの製造方法。

- [11] 前記触媒が、白金、パラジウム、ロジウム、レニウム、ルテニウム、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、モリブデン、銅、亜鉛、イリジウム等の金属、該金属を含む化合物、ゼオライト、アルミナ、およびシリカアルミナからなる群より選ばれた少なくとも一種の触媒である請求項10に記載の製造方法。
- [12] 請求項4に記載のアルキルベンゼンの接触部分水素化において副生した下記式(15):

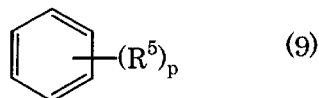
[化7]



(式中、 R^5 および p は前記と同様)で表されるアルキルシクロヘキサンを溶媒として用いる請求項10に記載の製造方法。

- [13] 前記式(15)のアルキルシクロヘキサンを前記同時に脱水素および脱アルキルする工程で脱水素し、下記式(9)：

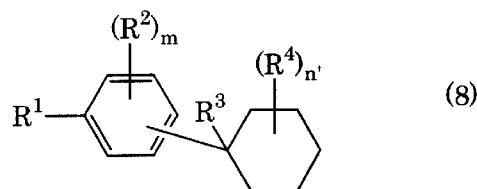
[化8]



(式中、 R^5 および p は前記と同様)で表されるアルキルベンゼンに変換する請求項10に記載の製造方法。

- [14] 請求項13で得られた式(9)のアルキルベンゼンを請求項4に記載のアルキルシクロヘキサンの製造工程の原料として使用する請求項10に記載の製造方法。
- [15] 前記アルキルビフェニルを酸化して対応するビフェニルポリカルボン酸にする工程をさらに含む請求項10に記載の製造方法。
- [16] 前記ビフェニルポリカルボン酸が4, 4'-ビフェニルジカルボン酸または3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸である請求項15に記載の製造方法。
- [17] 前記3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸を3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物に無水化する工程をさらに含む請求項16に記載の製造方法。
- [18] 下記式(8)：

[化9]

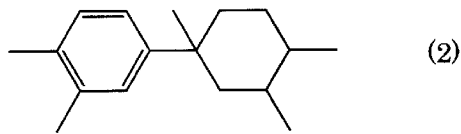


(式中 R^1 は炭素数1~4のアルキル基を表し; R^2 は R^1 と同一又は異なる炭素数1~4のアルキル基を表し; m は0~2の整数を表し、 m が1である場合、 R^2 は R^1 のオルト位またはメタ位に位置し、 m が2である場合、2個の R^2 は R^1 の両オルト位に位置し; R^3 は炭素数1~4のアルキル基を表し; R^4 は R^3 と同一又は異なる炭素数1~4のアルキル基を表し; R^2 が存在しないか R^2 が R^1 のオルト位に位置する場合、シクロヘキサン環は

R^1 のパラ位に位置し、 R^2 が R^1 のメタ位に位置する場合、シクロヘキサン環は R^1 のメタ位に位置し; n' は2~5の整数を表し、複数個の R^4 は同一でも異なってもよく、2個の R^4 が同一の炭素に結合している場合は除く)で表される(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサン。

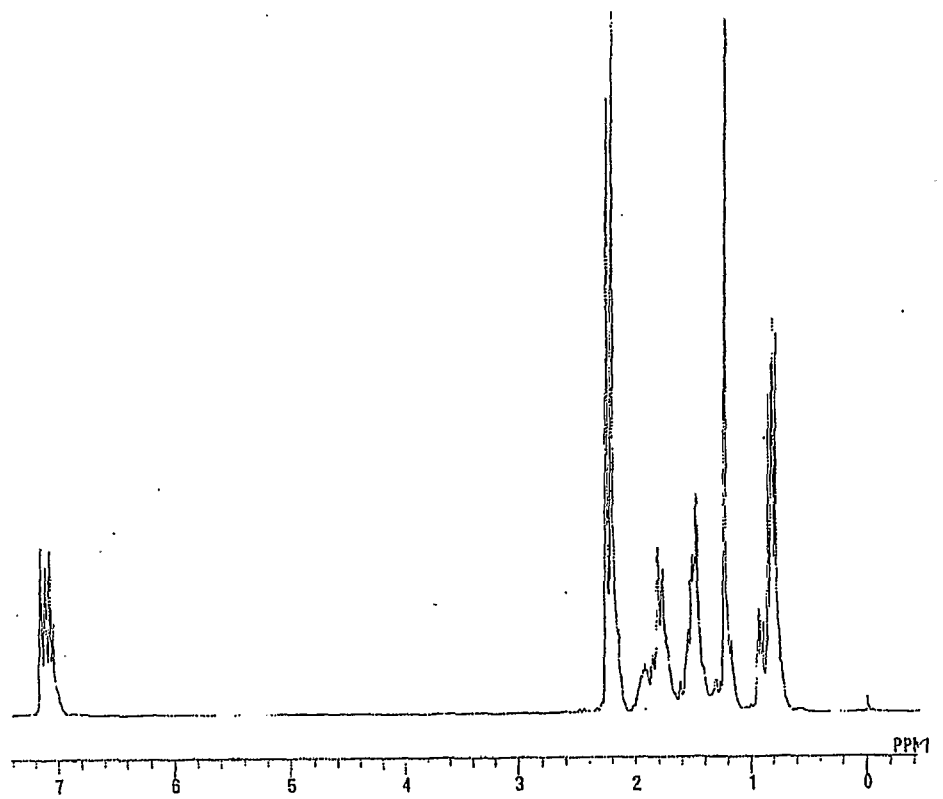
[19] 下記式(2):

[化10]

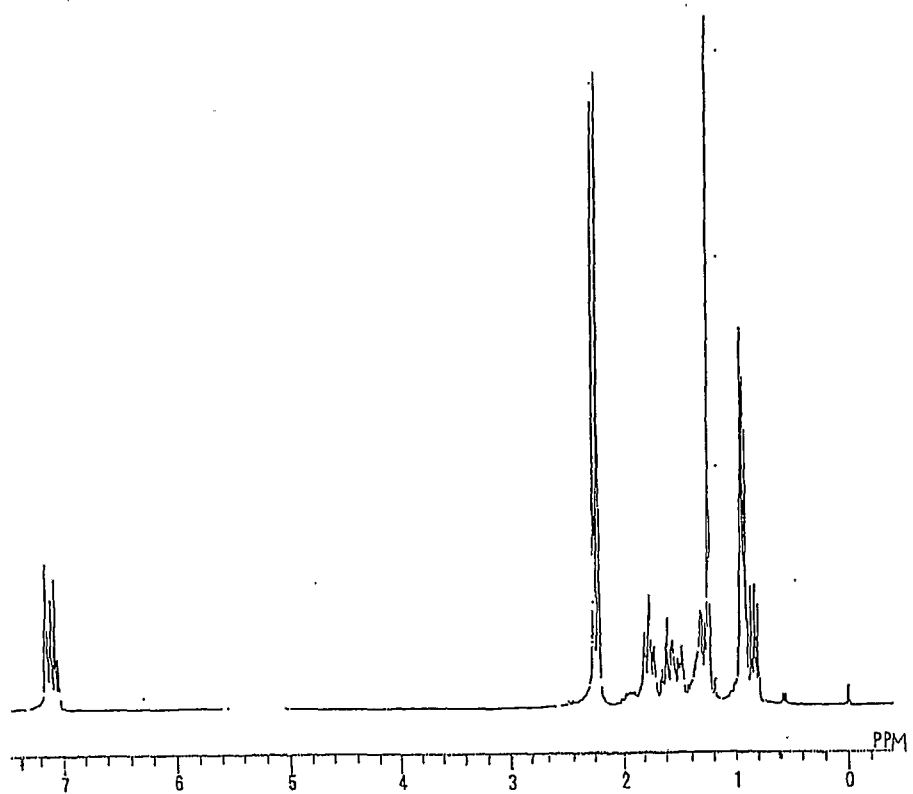


で表される1-(3,4-ジメチルフェニル)-1,3,4-トリメチルシクロヘキサンである
請求項18に記載の(アルキルフェニル)アルキルシクロヘキサン。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/314693

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C2/02, B01J23/06, B01J23/26, B01J23/46, B01J27/02, B01J29/18,
B01J29/40, B01J29/70, B01J29/85, C07C2/86, C07C4/08, C07C13/28, C07C15/14,
C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Caplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-20548 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 23 January, 1996 (23.01.96), (Family: none)	1-19
A	JP 49-11860 A (Mitsubishi Monsanto Chemical Co.), 01 February, 1974 (01.02.74), (Family: none)	1-19
A	Azerbaidzhanskii Khimicheskii Zhurnal, (1975), (3), p.37-40	1-19
A	Indian J.Chem., Sect.B: Org.Chem.Incl.Med.Chem., (1985), 24B(6), p.651-3	1-19

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 October, 2006 (03.10.06)Date of mailing of the international search report
10 October, 2006 (10.10.06)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/314693

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Chemical Abstracts, vol. 106, abs. no. 32475	1-19
A	Chemical Abstracts, vol. 113, abs. no. 40020	1-19
A	Chemical Abstracts, vol. 96, abs. no. 85135	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/314693

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

*C07C2/02(2006.01)i, B01J23/06(2006.01)i, B01J23/26(2006.01)i,
B01J23/46(2006.01)i, B01J27/02(2006.01)i, B01J29/18(2006.01)i,
B01J29/40(2006.01)i, B01J29/70(2006.01)i, B01J29/85(2006.01)i,
C07C2/86(2006.01)i, C07C4/08(2006.01)i, C07C13/28(2006.01)i,
C07C15/14(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n*

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national
classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. 特別ページ参照			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C2/02, B01J23/06, B01J23/26, B01J23/46, B01J27/02, B01J29/18, B01J29/40, B01J29/70, B01J29/85, C07C2/86, C07C4/08, C07C13/28, C07C15/14, C07B61/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus(STN), REGISTRY(STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	JP 8-20548 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1996.01.23 (ファミリーなし)	1-19	
A	JP 49-11860 A (三菱モンサント化成株式会社) 1974.02.01 (ファミリーなし)	1-19	
A	Azerbaidzhanskii Khimicheskii Zhurnal, (1975), (3), p. 37-40	1-19	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 03.10.2006		国際調査報告の発送日 10.10.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 富永 保	4H 9159
電話番号 03-3581-1101 内線 3443			

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Indian J. Chem. , Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem. , (1985), 24B(6), p. 651-3	1-19
A	Chemical Abstracts, vol. 106, abs. no. 32475	1-19
A	Chemical Abstracts, vol. 113, abs. no. 40020	1-19
A	Chemical Abstracts, vol. 96, abs. no. 85135	1-19

発明の属する分野の分類

C07C2/02(2006.01)i, B01J23/06(2006.01)i, B01J23/26(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i,
B01J27/02(2006.01)i, B01J29/18(2006.01)i, B01J29/40(2006.01)i, B01J29/70(2006.01)i,
B01J29/85(2006.01)i, C07C2/86(2006.01)i, C07C4/08(2006.01)i, C07C13/28(2006.01)i,
C07C15/14(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n